

03 FEB 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/014136 A1

- (51) 国際特許分類: A01N 25/12, 25/30, 37/52, 43/50
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010000
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 6 日 (06.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-229632 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大力 啓司 (DAIRIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒421-0412 静岡県榛原郡榛原町坂部6-2-1 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Shizuoka (JP). 橋本 成三 (HASHIMOTO, Seizo) [JP/JP]; 〒250-0280 神奈川県小田原市高田3-4-5 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).
- (54) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AGRICULTURAL CHEMICAL COMPOSITION IN GRANULAR FORM

(54) 発明の名称: 顆粒状農薬組成物

(57) Abstract: An agricultural chemical composition in a granular form which comprises an active component for an agricultural chemical, a surfactant based on a ligninsulfonic acid having a sulfonation degree of 2.0 or more, and a sulfate salt or a phosphate salt of a polyoxyalkylenearyl phenyl ether sulfate salt or a phosphate salt. The agricultural chemical composition exhibits good dispersibility in water, and is capable of retaining physical properties immediately after the preparation thereof over a long period of time with stability.

(57) 要約:

本発明は、農薬活性成分、スルホン化度2.0以上のリグニンスルホン酸系界面活性剤と、ポリオキシアルキレンアリアルフェニルエーテルのサルフェート塩もしくはフォスフェート塩を含有する、顆粒状農薬組成物に関するものである。

本発明の農薬組成物は、水に対する分散性が良く、長期にわたって安定して製造直後の物性を保持できる。

WO 2004/014136 A1

明 細 書
顆粒状農薬組成物

技術分野

本発明は、水に対する分散性および安定性の優れた顆粒状農薬組成物に
5 関するものであり、特に、シフルフェナミドとE B I剤とを有効成分とし
て含有する顆粒状農薬組成物に関する。

背景技術

農薬製剤のなかで、水で希釈して散布する製剤としては、乳剤、水和剤、
フロアブル剤等がある。このうち、乳剤は担体として有機溶剤を用いてい
10 るため、毒性、刺激性、引火性、臭気等の問題点を有している。また、水
和剤は微粉状の製剤であるため、計量が不便であり、散布液調製時に微粉
が舞い上がって（粉立ちという）作業者の安全に影響を与える可能性があ
り、これらが問題となっている。

さらに、フロアブル剤は懸濁状の製剤であるので、水和剤の計量の不便
15 さおよび粉立ちの問題点を解消した製剤ではあるが、粘稠な液状製剤であ
るため容器から取り出しにくく、少量の製剤が容器に残るため容器の廃棄
に困る場合があり、これらが問題点となっている。上記のような問題点の
解消のため、特に近年、水和剤を顆粒状化（顆粒状水和剤）する試みがな
されている。すなわち、水和剤を顆粒状化することにより、水和剤の粉立
20 ちと計量の困難さは改善される。

しかし、粉立ちの問題の解消のために、通常用いられる粒剤の結合剤を
使用すると、一般に粒の硬度が高くなる場合があり、水中における崩壊性
の低下による効力不足等の原因となる。一方、水和剤と同程度の水中崩壊
性を付与させようとする、粒の硬度が低くなり粉化しやすくなるという
25 問題が生じる。そのため、製剤中に微粉状物が多くなり、散布時の散布者
による微粉状物の吸引および散布地域外への飛散が生じやすくなり、結果
として従来の水和剤と同じ問題点が生じる。一般的な粒剤の結合剤を用い
ることを種々検討したが、顆粒状化した水和剤に該結合剤を使用すること
によっては、粉化性の改善および良好な水中崩壊性を同時に実現すること

はできなかった。

このような問題点を解決するために、水和剤の顆粒状化が数多く検討され、次のような顆粒状水和剤が知られている。すなわち、農薬活性成分にデンプンおよび硫酸アンモニウムなどの水溶性無機塩を含有する顆粒状の

5 農薬水和剤（特開昭51-1649号公報）、植物保護剤と特定の固体湿潤剤および／またはアンモニウム塩を含有してなる、良好な懸濁物を形成する水分散性顆粒（特開平3-193702号公報）、水溶性農薬活性成分、乳糖および界面活性剤とを必須成分とする水溶性農薬顆粒剤（特開平6-92803号公報）、並びに、農薬活性成分および珪藻土を含有し、好ましくは界面活性剤をさらに含有する新規組成物を押し出し造粒法によって創製してなる顆粒状水和剤（特開平6-128102号公報）等である。

10

またデンプンの加水分解物を用いた固形製剤としては、次のものが挙げられる。すなわち、澱粉加水分解物と、海藻抽出物、植物性種子粘質物、植物性果実粘質物、植物性樹脂様粘質物、微生物産性粘質物、水溶性もしくは水分散性蛋白質、セルロース誘導体および水溶性合成高分子からなる

15 群から選ばれた1種または2種以上の高分子物質の水分散液をドラムドライヤーで乾燥した粉末に、農薬活性成分と界面活性剤とを吸着させてなることを特徴とする粉末状の農薬組成物（特開昭60-36402号公報）、並びに、融点が70℃以下の農薬活性成分と界面活性剤とデキストリンおよび／または乳糖と水とを必須成分とする、水性乳濁液の噴霧乾燥物を含有する農薬固形乳剤（特開平3-47103号公報）である。

20

リグニンスルホン酸ナトリウムを配合した顆粒状農薬組成物としては、リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等とアルキルナフタレンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

25 硫酸エステル等の界面活性剤を含有することを特徴とする水分散性粒状農薬組成物（特開平5-43402号公報）、5-エチル-5,8-ジヒドロ-8-オキソ-1,3-ジオキソロ〔4,5-g〕キノリン-7-カルボン酸（オキシリン酸）と、疎水性有機溶媒に溶解されてなるN-プロピル-N-〔2-（2,4,6-トリクロロフェノキシ）エチル〕イミダゾー

ルー１－カルボキサミド（プロクロラズ）とが、スルホン化度２．５以下のリグニンスルホン酸系界面活性剤を含有する水中に分散、乳化されてなる農薬組成物（特開平７－１７８１０号公報）、１種以上の農薬活性成分と、高純度部分脱スルホンリグニンスルホン酸塩とを含有することを特徴とする水和剤または粒状水和剤（特開平８－３４７０２号公報）、並びに、農薬活性成分、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩及び水溶性無機塩を含有することを特徴とする顆粒状水和剤（特開２００２－１７９５０６号公報）等が知られている。

しかし、ポリオキシアルキレンアリアルフェニルエーテルのサルフェート塩もしくはフォスフェート塩とスルホン化度が高いリグニンスルホン酸ナトリウムを同時に配合した組成物については何らの開示もなされていなかった。

発明の開示

従来の顆粒状農薬組成物は、水中崩壊性は良いが粉化しやすいものであるか、もしくは粉化しにくい場合は水中崩壊性が低いものであり、十分満足しうるものではなかった。特に、水中崩壊性が低い顆粒状農薬組成物は、水和性、分散性が悪く十分に攪拌しても完全な分散液が得られなかったり、沈降量が多く水和剤としての性質を十分に発揮できず、経時変化によって、更に水和性、分散性が悪くなり、沈降量も増えるといった問題があった。

本発明は、粉化しにくく、薬液調製時に農薬組成物を水中に投入するとすぐに水和、分散し、沈降が遅く、経時変化によって、これらの物性の劣化がみられない顆粒状農薬組成物、特に、シフルフェナミドを有効成分として含有する組成物を提供することを課題とする。

本発明は、農薬活性成分、スルホン化度２．０以上のリグニンスルホン酸系界面活性剤、および、ポリオキシアルキレンアリアルフェニルエーテルのサルフェート塩もしくはフォスフェート塩を含有することを特徴とする顆粒状農薬組成物を提供し、特に農薬活性成分としてシフルフェナミドおよびトリフルミゾールを含有する組成物を提供する。

スルホン化度が低いリグニンスルホン酸系界面活性剤は極性基であるス

ルホン酸残基が少ないため、水への溶解速度が遅く、固体粒子への吸着能力が劣り、分散性能が劣る場合がある。一方、スルホン化度の高いリグニンスルホン酸系界面活性剤は水に対する溶解速度が速く、スルホン酸基が固体表面に強く吸着するために、固体を分散させる能力が非常に高いものである。この界面活性剤とポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテルのサルフェート塩およびフォスフェート塩とを組み合わせることで、安定して分散性が良い農薬組成物を得ることができる。

発明の実施の形態

本発明において用いられるスルホン化度 2.0 以上のリグニンスルホン酸系界面活性剤とは、リグニン 1 ユニットの分子量を 1000 としたときの、1 ユニット中にあるスルホン酸基の個数が平均 2.0 以上、通常 2 ～ 6 のリグニンスルホン酸系界面活性剤を意味し、該リグニンスルホン酸系界面活性剤は、一般にリグニンスルホン酸のカリウム塩、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩などである。具体的には Westvaco 社製の POLYFON T (スルホン化度 2.0)、POLYFON F (スルホン化度 4.0)、REAX80C (スルホン化度 2.0)、REAX82 (スルホン化度 2.0)、REAX83A (スルホン化度 2.1)、REAX88B (スルホン化度 3.8)、REAX100M (スルホン化度 4.7)、REAX45DA (スルホン化度 3.8)、REAX45DTC (スルホン化度 3.8)、PC-825 (スルホン化度 4.6)、PC-876A (スルホン化度 2.4) などが挙げられる。

これらのリグニンスルホン酸系界面活性剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を混合して配合され、その配合量は、農薬活性成分を分散し得る量、より具体的には、通常本発明組成物中 1 ～ 15 重量%、好ましくは 2 ～ 10 重量%程度用いられる。

本発明において用いられるポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテルのサルフェート塩およびフォスフェート塩としては、ポリオキシアルキレン基部分が重合度 2 ～ 50、好ましくは重合度 4 ～ 30 のポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等で、アリ

ール基部分がフェニル基、ナフチル基、スチリル基等の炭素数6～40のアリール基である、モノー、ジーまたはトリ置換体が挙げられ、塩としてはカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノー、ジーまたはトリーエ
5 タノールアミン塩等のアルカノールアミン塩であるものが挙げられる。

これらのポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテルのサルフェート塩およびフォスフェート塩は、1種単独でまたは2種以上を混合して配合され、その配合量は、農薬活性成分を分散し得る量、より具体的には、通常本発明組成物中0.01～15重量%、好ましくは0.5～10重量%
10 程度用いるのが望ましい。

本発明の顆粒水和剤には1種または2種以上の農薬活性成分を配合することができる。

殺菌剤としては、トリフルミゾール、テブコナゾール、フェンプロピジン、フロムコナゾール、シプロコナゾール、ジフェノコナゾール、フェン
15 プコナゾール、フルシラゾール、フルトリアホル、ヘキサコナゾール、プロピコナゾール、テトラコナゾール、トリアジメホン、トリアジメノール、ピテルタノール、イミベンコナゾール、ジニコナゾール、フェンプロピモルフ、トリデモルフ、エポキシコナゾール、フルキンコナゾール、プロクロラズ、メトコナゾール、アゾキシストロピン、イソプロチオラン、
20 イプロジオン、イミノクタジンアルベシル酸塩、オキシリニック酸、キャプタン、クレソキシムメチル、ジエトフェンカルブ、ストレプトマイシン、石灰硫黄合剤、ダゾメット、チウラム、チオファネートメチル、トリアジン、ピロキロン、フルアジナム、フルスルファミド、プロシミドン、プロベナゾール、プロモカルブ、ホセチル、ベノミル、ペンシクロン、マンゼ
25 プ、メバニピリムなどが挙げられる。

殺虫剤としては、アセタミプリド、アセフェート、イミダクロプリド、エチルチオメトン、エトキサゾール、エトフェンプロックス、エマメクチン安息香酸塩、クロルピクリン、クロルフェナピル、酸化フェンブタスズ、スピノサド、シクロプロトリン、臭化メチル、酒石酸モランテル、ダイア

ジノン、トラロメトリン、ピフェントリン、フィプロニル、フェンプロパトリン、フルフェノクスロン、ヘキシチアゾクス、ベンフラカルブ、ミルベメクチン、メソミル、D-D、DDVP、DMTP、MEPなどが挙げられる。

- 5 除草剤としてはアイオキシニル、塩素酸塩、グリホサートイソプロピルアミン塩、グルホシネート、トリフルラリン、ピアラホス、プレチラクロール、ペンディメタリンなどが挙げられる。

これらの農薬活性成分の製剤中への添加量は特に限定されるものではなく、一般的には製剤全量の0.01～90重量%、好ましくは0.1～6

- 10 0重量%である。

本発明の組成物は前記2種の界面活性剤の他に、他の界面活性剤、粘結剤、担体を添加することができる。

配合することができる界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤があり、具体的

- 15 には次のものが配合できる。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルピタンアルキレート、ポリオキシエチレンフェニルエーテル

- 20 ポリマー、ポリオキシエチレンアルキレンアリールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレン植物油エーテルなどを挙げることができる。

陰イオン性界面活性剤としては、アルキルアリールスルホン酸ナトリウム、アルキルアリールスルホン酸カルシウム、アルキルアリールスルホン酸アンモニウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルムアルデヒド重縮合物、ポリカルボン酸塩などを挙げることができる。

- 25

陽イオン性界面活性剤としては、アルキル第4級アンモニウム塩、アルキルアミン塩、アルキルピリジニウム塩などを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アミノオキサイドなどを挙げることができる。

- 5 なお、本発明で配合できる界面活性剤は、これらに限定されるものではなく、これらの1種または2種以上を併用することができる。また、これらの界面活性剤の添加量は特に限定されないが、効果、経済性より製剤中に、0.1～30重量部が望ましい。

- 10 本発明で配合できる粘結剤は、特に限定されるものではないが、例えば次のようなものを挙げることができる。澱粉、デキストリン、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルデンプン、プルラン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、グアーガム、ローカスト
- 15 ビーンガム、アラビアゴム、キサンタンガム、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、エチレン・プロピレンブロックポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、カラギーナンなどである。

- 20 これらの1種または2種以上を併用することができる。また、これらの粘結剤の添加量は特に限定されないが、効果、経済性より製剤中に、0.1～40重量部が望ましい。

- 25 本発明に配合することができる担体としては、無機担体であっても、有機担体であっても良く、例えば、無機担体としては、クレー、ペントナイト、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸ナトリウム、ジークライト、セリサイト、酸性白土、珪石、ケイソウ土、軽石、ゼオライト、バーミキュライト、塩化カリウム、尿素、ホワイトカーボン、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、パーライト、硫酸マグネシウム等、有機担体としては、グルコース、マルトース、シュークロース、ラクトース、デンプンなどを挙げることができる。これらの無機担体または有機担体は1種ま

たは2種以上を併用することができる。また、もちろん無機担体と有機担体を併用することもできる。

また、本発明にかかる農薬組成物は、上記した成分に加え、さらに補助剤を含むことができる。例えば、防腐防かび剤、溶剤を含むことができ、
5 さらに農薬活性成分の安定化剤として酸化防止剤、紫外線防止剤、結晶析出防止剤などをおの必要に応じて添加することができる。ただし、このように例示した補助剤に限定されるものではない。

例えば、本発明に配合できる溶剤としては、アジピン酸イソブチル、アジピン酸ジオレイル、アジピン酸ジイソデシル、フタル酸ジエチルヘキシル、
10 フタル酸ジデシル、トリメリット酸2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリイソデシルなどの多塩基酸アルコールエステル、2-エチルヘキサン酸セチル、ヤシ脂肪酸セチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、オレイン酸メチル、オレイン酸オクチルなどの脂肪酸アルコールエステル、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノオレエートなどの多価
15 アルコール脂肪酸エステル、オクチルアルコール、ラウリルアルコールなどの高級アルコール、1, 2-ジメチル-4-エチルベンゼン、メチルナフタレン、1-フェニル-1-キシリルエタン、1-キシリル-1, 3-ジフェニルブタンなどの芳香族炭化水素などが配合できる。

本発明にかかる農薬組成物の調製法は特に限定されないが、次の方法によって、調製できる。例えば、農薬活性成分を界面活性剤、粘結剤、および担体と、必要があれば防腐防かび剤、農薬活性成分の安定化剤などの補助剤と混合し、空気粉碎機などの粉碎機で粉碎することによって粉状農薬組成物が得られる。

こうして得られた粉状農薬組成物に水を加えて混練後、押し出し造粒機
25 にて造粒後、乾燥し、整粒すればよい。また、加水しながら転動造粒機にて造粒し、乾燥、整粒してもよい。さらに、水添加前の水和性農薬組成物を水に分散させ、噴霧造粒機により造粒してもよく、また、粉体混合物を流動させながら粘結剤溶液あるいは農薬活性成分などをスプレーして造粒する流動層造粒機により造粒してもよい。本発明にかかる顆粒状農薬組成

物の粒径は、従来の顆粒状製剤と同程度であり、具体的には0.1～2 mmの範囲とするのが望ましい。

本発明の農薬組成物は粉状、顆粒状および水懸濁状のものとする事ができるが、特にこれらの形状に限定されるものではない。

5

実施例

次に以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、以下に部とあるのはすべて重量部を意味する。

10

実施例 1

シフルフェナミド 3.7 部、トリフルミゾール 16.6 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.35 部、無水硫酸ナトリウム 0.15 部、尿素 1 部、塩化カリウム 10 部、クレー 61.2 部、スルホン化度 4.7 のリグニンスルホン酸ナトリウム (Westvaco 社製; REAX 100 M) 5.25 部、ポリオキシエチレン (重合度 9) トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.75 部を混合し、空気粉碎機 (商品名: ウルマックス; 日曹エンジニアリング社製) で粉碎したものに水 25 部を加え、混練りし、0.7 mm のスクリーンを用いて押し出し造粒し、40℃で24時間乾燥し、0.59～0.84 mm のふるいに残った部分を分取して、顆粒状農薬組成物を得た。

20

実施例 2

実施例 1 のクレー 61.2 部を 60.2 部に、リグニンスルホン酸ナトリウム 5.25 部を 6 部に、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.75 部を 2 部に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

25

実施例 3

実施例 1 のクレー 61.2 部を 59.2 部に、リグニンスルホン酸ナトリウム 5.25 部を 6.75 部に、ポリオキシエチレントリスチリルフェ

ニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1. 75部を2. 25部に置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例4

5 実施例1のクレー6 1. 2部を5 8. 2部に、リグニンスルホン酸ナトリウム5. 25部を7. 5部に、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1. 75部を2. 5部に置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例5

10 実施例4のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例6

15 実施例1で用いたスルホン化度4. 7のリグニンスルホン酸ナトリウムをスルホン化度4. 0のリグニンスルホン酸ナトリウム（Westvac社製；POLYFON-F）に置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例7

20 実施例2のポリオキシエチレン（重合度9）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩をポリオキシエチレン（重合度14）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩に置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例8

25 実施例2のポリオキシエチレン（重合度9）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩をポリオキシエチレン（重合度7）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩に置き換えて、実施例1と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例9

実施例2のポリオキシエチレン（重合度9）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩をポリオキシエチレン（重合度4）トリ

スチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例 1 0

5 実施例 2 のシフルフェナミドをクレーに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例 1 1

10 実施例 2 のポリオキシエチレン（重合度 9）トリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩をポリオキシエチレン（重合度 14）トリスチリルフェニルエーテルフォスフェートカリウム塩に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

実施例 1 2

15 実施例 1 で用いたスルホン化度 4.7 のリグニンスルホン酸ナトリウムをスルホン化度 2.0 のリグニンスルホン酸ナトリウム（Westvaco 社製；POLYFON-T）に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 1

20 実施例 1 のクレー 61.2 部を 54.2 部に、スルホン化度 4.7 のリグニンスルホン酸ナトリウム 5.25 部をスルホン化度 0.5 のリグニンスルホン酸ナトリウム（Westvaco 社製；POLYFON-H）14 部に置き換えて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムに置き換え、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.75 部を 0 部に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 2

25 比較例 1 の塩化カリウムを塩化ナトリウムに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 3

比較例 1 のスルホン化度 0.5 のリグニンスルホン酸ナトリウムをスルホン化度 1.7 のリグニンスルホン酸ナトリウム（Westvaco 社製；

R E A X 9 1 0) に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 4

- 5 比較例 3 の塩化カリウム 1 0 部を塩化カリウム 5 部と焼成珪藻土 5 部に置き換え、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 5

- 10 実施例 2 のリグニンスルホン酸ナトリウム 6 部とポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 2 部とをポリカルボン酸ナトリウム (ローディア日華社製 ; G e r o p o n T - 3 6) 8 部に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 6

比較例 5 のポリカルボン酸ナトリウムを実施例 1 のスルホン化度 4 . 7 のリグニンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

- 15 比較例 7

比較例 5 のポリカルボン酸ナトリウムを実施例 6 のスルホン化度 4 . 0 のリグニンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 8

- 20 比較例 5 のポリカルボン酸ナトリウムを比較例 3 のスルホン化度 1 . 7 のリグニンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 9

- 25 比較例 5 のポリカルボン酸ナトリウムをスルホン化度 1 . 2 のリグニンスルホン酸ナトリウム (W e s t v a c o 社製 ; P O L Y F O N - O) に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 1 0

比較例 5 のポリカルボン酸ナトリウムを比較例 1 のスルホン化度 0 . 5 のリグニンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を

行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 1 1

- 実施例 2 のスルホン化度 4.7 のリグニンスルホン酸ナトリウムを比較例 1 のスルホン化度 0.5 のリグニンスルホン酸ナトリウムに置き換えて、
- 5 実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

比較例 1 2

- 実施例 2 のスルホン化度 4.7 のリグニンスルホン酸ナトリウムをスルホン化度 1.2 のリグニンスルホン酸ナトリウム (Westvaco 社製; POLYFON-O) に置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒
- 10 状農薬組成物を得た。

比較例 1 3

比較例 1 2 のシフルフェナミドをクレーに置き換えて、実施例 1 と同様の操作を行い、顆粒状農薬組成物を得た。

試験例 1 希釈物性の測定

- 15 100 mL の水を入れると水面から底までの距離が約 180 mm で空間容積が 30 mL となる試験管に、100 mL の蒸留水を入れ、実施例および比較例に基づいて製剤した本発明の農薬組成物 100 mg を静かに投入し、①自己崩壊性、②水中崩壊転倒回数、③沈降量を下記の方法および基準にて測定した。
- 20 結果を表 1 に示す。

① 自己崩壊性

本発明の農薬組成物を蒸留水に静かに投入して、組成物が底に沈むまでの崩壊状態を観察し、下記の基準にて良否を判定した。

- 25 ◎ : 組成物が底に着くまでに、ほとんど崩壊した。
- : 組成物が水面から約 90 mm 沈むまでに、崩壊が始まった。
- △ : 組成物が水面から約 90 mm 沈むまでには崩壊が始まらなかったが、底に着くまでには崩壊が始まった。
- × : 組成物が底に着くまでに、全く崩壊しなかった。

② 水中崩壊転倒回数

本発明の農薬組成物を蒸留水に静かに投入 30 秒後に、試験管を 2 秒に 1 回の割合で転倒、元に戻すを繰り返し、組成物が完全に崩壊するまでの転倒回数を測定した。

5 ③ 沈降量

水中崩壊転倒回数の測定後に、更に試験管を 2 秒に 1 回の割合で転倒、元に戻すを 30 回繰り返し、30 分後に沈降量 (mL) を測定した。

表 1

	製造直後			54℃*14日		
	自己崩壊性	水中崩壊転倒回数	沈降量(30分)	自己崩壊性	水中崩壊転倒回数	沈降量(30分)
実施例1	○	2	0.01	○	4	0.01
実施例2	○	2	0.01	○	4	0.01
実施例3	○	2	0.01	○	4	<0.01
実施例4	○	3	0.01	○	5	<0.01
実施例5	○	4	0.01	○	5	<0.01
実施例6	○	3	<0.01	○	3	<0.01
実施例7	○	3	<0.01	○	3	<0.01
実施例8	○	3	<0.01	○	3	<0.01
実施例9	○	3	<0.01	○	3	<0.01
実施例10	○	2	0.01	○	3	0.01
実施例11	○	2	0.01	○	5	0.01
実施例12	○	2	0.01	○	3	0.01
比較例1	△	1~2	0.01	△	17	0.3
比較例2	△	1	0.01	△	4	0.3
比較例3	×	10	0.01	×	11	0.2
比較例4	△	5	0.03	×	12	0.2
比較例5	×	8	0.03	×	15	0.2
比較例6	×	4	0.01	×	18	0.04
比較例7	×	3	0.01	×	>30	0.15
比較例8	△	2	0.02	×	20	0.2
比較例9	△	2	0.08	×	>30	0.3
比較例10	×	3	0.01	×	>30	0.15
比較例11	×	2	0.04	×	8	0.3
比較例12	○	3	<0.01	×	5	0.25
比較例13	○	3	0.01	×	10	0.3

産業上の利用可能性

- 5 以上示したように、本発明の農薬組成物は、薬液調製時の水和性や分散性が良く、沈降量が少なく、薬液の調製が容易であり、さらに希釈物性に経時変化が少なく、散布液がムラなく作物に付着して安定した生物制御効果が得られるものである。

請 求 の 範 囲

1. 農薬活性成分、スルホン化度 2.0 以上のリグニンスルホン酸系界面活性剤、および、ポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテルのサルフェート塩もしくはフォスフェート塩を含有する顆粒状農薬組成物。
- 5 2. 前記リグニンスルホン酸系界面活性剤を 1～15 重量%、前記ポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテルのサルフェート塩もしくはフォスフェート塩を 0.01～15 重量%含有する請求項 1 記載の組成物。
3. 前記農薬活性成分が (Z)-N-[α -(シクロプロピルメトキシイミノ)-2,3-ジフルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジル]-
- 10 2-フェニルアセトアミド (一般名: シフルフェナミド) である請求項 1 に記載の組成物。
4. 前記農薬活性成分が、トリフルミゾール、テブコナゾール、フェンブロピジン、プロムコナゾール、シプロコナゾール、ジフェノコナゾール、フェンブコナゾール、フルシラゾール、フルトリアホール、ヘキサコナゾール、
- 15 プロピコナゾール、テトラコナゾール、トリアジメホン、トリアジメノール、ピテルタノール、イミベンコナゾール、ジニコナゾール、フェンプロピモルフ、トリデモルフ、エポキシコナゾール、フルキンコナゾール、プロクロラズ、メトコナゾールからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の農薬活性成分である請求項 1 に記載の組成物。
- 20 5. 農薬活性成分としてシフルフェナミドおよびトリフルミゾールを含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A01N25/12, 25/30, 37/52, 43/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N25/12, 25/30, 37/52, 43/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-263101 A (Nihon Nohyaku Co., Ltd.), 16 November, 1987 (16.11.87), Claims; page 2, lower right column; examples (Family: none)	1-5
A	JP 3-128301 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 May, 1991 (31.05.91), Claims; page 3, upper left column to upper right column; examples (Family: none)	1-5
A	JP 7-17810 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims & CN 1098250 A & TW 307660 A & KR 289544 B	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-34702 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. No. [0008]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 9-183704 A (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 11-49604 A (Nippon Bayer Agrochem Kabushiki Kaisha), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/12, 25/30, 37/52, 43/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ A01N25/12, 25/30, 37/52, 43/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-263101 A(日本農薬株式会社) 1987.11.16 特許請求の範囲, 第2頁右下欄, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 3-128301 A(住友化学工業株式会社) 1991.05.31 特許請求の範囲, 第3頁左上欄-右上欄, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-17810 A(住友化学工業株式会社) 1995.01.20 特許請求の範囲 &CN 1098250 A &TW 307660 A &KR 289544 B	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-34702 A(日産化学工業株式会社) 1996. 02. 06 特許請求の範囲, [0008], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-183704 A(クミアイ化学工業株式会社) 1997. 07. 15 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-49604 A(日本バイエルアグロケム株式会社) 1999. 02. 23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5